ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 9 OCTOBRE 1916.

PRÉSIDENCE DE M. CAMILLE JORDAN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ASTRONOMIE. — *La libration physique de la Lune, étudiée sur* 40 *clichés obtenus à l'Observatoire de Paris entre les années* 1894 *et* 1909. Note de **M. P. Puiseux.**

On sait que le grand équatorial coudé, de $0^m,60$ d'ouverture, établi sur les indications de Maurice Lœwy, a eu pour emploi principal, pendant un certain nombre d'années, l'exécution de clichés de la Lune, relatifs à des états variés de phase et de libration.

Un choix de ces documents, agrandis en héliogravure, a fourni la matière de diverses études, notamment du grand Atlas photographique publié par l'Observatoire de Paris. Dans l'exécution des Cartes et dans la rédaction des Notices qui les accompagnent, on a eu surtout en vue les problèmes cosmiques et historiques qui se posent à l'inspection du relief lunaire.

Après l'achèvement de cette publication, en 1911, M. Baillaud, successeur de Maurice Lœwy à la direction de l'Observatoire, voulut bien encourager mon projet de soumettre un certain nombre de clichés de même origine à des mesures de précision, en vue d'arriver à une connaissance plus exacte du mouvement de la Lune autour de son centre de gravité. Tout progrès accompli dans cette direction doit d'ailleurs contribuer à fixer nos idées concernant la figure générale du globe lunaire et sa constitution intérieure.

Si notre satellite était formé de couches sphériques et homogènes, on devrait s'attendre à le voir tourner autour d'un axe de direction invariable

avec une vitesse angulaire constante. Il ne se produirait alors qu'une libration apparente ou optique, et les lois expérimentales du phénomène, telles que les a formulées J.-D. Cassini, pourraient être rigoureusement vérifiées.

En fait la structure de la Lune n'est pas aussi simple. Son contour se montre presque partout hérissé de montagnes, plus hautes, à proportion, que celles de la Terre. Les mesures micrométriques n'ont pas jusqu'ici mis en évidence un aplatissement polaire ou une inégalité entre les moments principaux d'inertie. Mais une telle inégalité est rendue probable par le fait que la Lune nous présente toujours la même face. Elle doit entraîner des changements périodiques dans la vitesse de rotation, par suite une libration réelle ou physique s'ajoutant à la libration optique.

Lagrange et Laplace, suivis par d'autres géomètres, ont signalé divers termes de libration physique comme susceptibles d'acquérir une certaine importance. Ils ont caractérisé ces termes par leurs périodes, mais ont dû laisser aux observateurs la tâche d'assigner les coefficients. Les travaux entrepris depuis dans cette direction sont assez nombreux. On en trouvera un résumé dans une étude récente de M. F.-J.-M. Stratton (*Memoirs of the Royal Astronomical Society*, vol. LIX, Part IV). La concordance des résultats laisse fort à désirer, en sorte que dans les éphémérides officielles on s'est abstenu, en général, d'avoir égard à une libration physique. Ou bien la théorie du mouvement de la Lune, faite en regardant notre satellite comme un solide invariable, doit être complétée par la considération des marées d'un fluide interne, ou bien il faut disposer, pour déterminer les coefficients des inégalités, qui d'ailleurs sont faibles, de séries d'observations plus prolongées et plus exactes.

Le premier *desideratum* semble malaisé à remplir, faute de renseignements sur la constitution intérieure de la Lune. Mais le second peut être réalisé par une utilisation judicieuse de la collection de l'Observatoire de Paris. Il nous a été facile d'en extraire 40 clichés répartis sur quinze années et présentant, avec des librations très diverses, une bonne définition. On aurait pu, dans le même intervalle, trouver des documents de même valeur en nombre plus grand. Mais il nous a paru prudent, en face du vaste ensemble de mesures et de calculs à exécuter, de ne pas vouloir trop embrasser et de n'avoir pas à remettre les conclusions à une époque trop lointaine.

L'Académie des Sciences m'a grandement facilité ma tâche en m'accordant une subvention sur les fonds Debrousse. M. Baillaud a mis à ma dis-

position une machine de mesure des frères Brunner, adaptée à ce travail spécial par M. Prin, et a donné à mes collègues de l'Observatoire toute latitude pour me venir en aide. M. Le Morvan, qui avait eu dans l'exécution des clichés originaux une part importante, a mené à bien l'impression, assez délicate, de diapositifs avec réseau. Les mesures ont été faites pour la plus grande part, sur mes indications, par MM. Bordier et Le Morvan. J'ai eu pour les calculs l'assistance de MM. Guénaire, Maneng et, en dernier lieu, celle de M. Jekhowsky, docteur de l'Université de Paris.

La discussion des résultats fait l'objet d'un Mémoire, aujourd'hui terminé, et qui doit paraître dans les *Annales de l'Observatoire de Paris*. J'indiquerai seulement ici la marche suivie et quelques conclusions qui peuvent, à certains égards, être considérées comme imprévues.

Le réseau imprimé sur chaque plaque diapositive a permis de mesurer, par rapport à deux axes rectangulaires conventionnels, les coordonnées d'un certain nombre de points du bord éclairé (60 en moyenne) et les coordonnées d'un certain nombre de points de l'intérieur de l'image (40 en moyenne). Les points de cette seconde série ont été choisis comme centres d'objets de forme régulière, largement disséminés sur la surface du disque et désignés par leurs coordonnées sélénographiques dans le catalogue publié par Saunder en 1911.

De la première série de mesures on a déduit, pour le cercle qui coïncide le mieux possible avec le bord éclairé, les coordonnées rectangulaires du centre et le rayon moyen. Les angles de position qui en résultent pour les points de l'intérieur de l'image peuvent être comparés aux angles de position obtenus par la considération de l'heure du cliché, des coordonnées sélénographiques et de la libration optique seule. La différence, à peu près constante, donne l'orientation du cliché, c'est-à-dire l'angle de position de la ligne fondamentale du réseau.

Bien que ce résultat ne soit pas encore définitif, étant altéré par la libration physique et par l'erreur du catalogue, il permet de tenir compte avec une exactitude suffisante de la réfraction différentielle. Celle-ci n'affecte pas les coordonnées du centre, mais diminue dans une mesure appréciable le rayon moyen. Le rayon ainsi corrigé fournit l'échelle du cliché, c'est-à-dire le facteur de conversion des intervalles du réseau en minutes d'arc.

Les mesures de la seconde série, affranchies de la réfraction, permettent de conclure pour chacun des objets choisis les coordonnées polaires (distance au centre et angle de position) relatives soit à l'observateur terrestre, soit à un observateur fictif qui serait placé au centre de la Lune. De ce

second groupe de coordonnées on peut conclure, pour tout objet dont la position sélénographique est connue, une valeur expérimentale de la libration, soit en latitude, soit en longitude.

L'accord des résultats fournis par les différents objets d'un même cliché témoigne de l'homogénéité satisfaisante du catalogue de Saunder et permet de penser que la libration est ainsi déterminée avec une erreur probable qui ne dépasse pas 0',4 en latitude et 1',0 en longitude. Or les librations, calculées pour les mêmes époques en acceptant comme rigoureuses les lois de Cassini, s'écartent des premières de quantités beaucoup plus fortes, atteignant communément 10' et même (pour la longitude) 20' en arc sélénographique. La réalité d'une libration physique est donc confirmée.

Nous avons procédé à l'analyse harmonique des écarts, en vue de déterminer les coefficients des termes périodiques signalés comme probables par la théorie. De ces termes il en est un qui se dégage nettement des autres par son importance. C'est le terme annuel qui affecte la libration en longitude et qui contient, comme facteur variable, le sinus de l'anomalie moyenne du Soleil. La valeur, assignée au coefficient constant par nos calculs, est 19',10 ± 2',31. Ce résultat était pour nous imprévu, car, bien que Lagrange et Laplace aient considéré cette inégalité comme devant être la partie la plus importante de la libration physique en longitude, aucune recherche expérimentale, à notre connaissance, ne lui attribue une amplitude aussi forte.

L'intérêt de ce chiffre tient surtout à ce qu'il est possible d'en déduire une valeur du rapport

$$\gamma = \frac{B - A}{C},$$

où A, B, C désignent les moments principaux d'inertie du globe lunaire rangés par ordre croissant. En suivant la voie indiquée par Tisserand (*Traité de Mécanique céleste*, t. 2, Chap. XXVIII), nous obtenons

$$\gamma = 0,001\,178.$$

D'autre part, si l'on appelle A' et C' les moments d'inertie principaux extrêmes du globe terrestre, la théorie de la précession donne l'égalité

$$\frac{C' - A'}{C'} = 0,003\,270.$$

Il est vraisemblable, d'après cela, que l'équateur lunaire n'est pas circulaire et que son ellipticité est voisine du tiers de celle d'un méridien ter-

restre. Ce fait, s'il est confirmé, aurait sans doute une répercussion sur d'autres théories astronomiques, et justifierait suffisamment la recherche que nous avons entreprise.

Le chiffre trouvé pour l'inégalité annuelle dépend bien entendu, mais pas dans une large mesure, du choix des autres inégalités périodiques que l'on considère comme réelles et que l'on tente de déterminer en même temps que la première. Aucune, à vrai dire, ne se dégage avec une évidence obligatoire. Ni la position de la Lune sur son orbite, ni la phase (différence des anomalies moyennes de la Lune et du Soleil) ne paraissent exercer sur la libration mesurée une influence systématique. Mais, en ce qui concerne la latitude, on obtient une amélioration plus marquée de la concordance entre le calcul et l'observation par l'introduction d'un terme annuel que par celle des quatre termes considérés comme plus probables par M. Stratton. Les observations de latitude n'obligent pas à traiter comme variable l'inclinaison de l'équateur lunaire sur l'écliptique. Elles suggèrent, pour la correction à faire subir à la valeur généralement admise de cet angle, une correction de même sens et sensiblement plus forte que celle qui est déduite par M. Stratton des observations de Schlüter.

La série des écarts en longitude rend aussi vraisemblable l'existence de deux inégalités admettant la première une période de 6 mois, la seconde une période de 18 ans $\frac{2}{3}$, égale à celle de la révolution des nœuds de la Lune. Il paraît admissible que de telles oscillations prennent naissance ou s'entretiennent sous l'influence des marées d'un fluide interne. L'influence hypothétique du déplacement du périgée lunaire n'est pas confirmée.

Même après application de ces termes, la somme des carrés des résidus reste encore beaucoup plus grande que celle que l'on serait fondé à prévoir d'après l'accord habituel des cirques d'un même cliché. Ni l'hypothèse d'un défaut d'homogénéité dans le catalogue de Saunder, ni celle d'erreurs dans le numérotage et l'inscription de l'heure de nos clichés n'ont paru, après un examen attentif, pouvoir expliquer le désaccord. Nous sommes donc obligés de conclure que la théorie du mouvement de la Lune autour de son centre de gravité, établie en considérant notre satellite comme un solide indéformable, ne correspond pas aux faits. Des influences encore mal déterminées, et de période irrégulière ou assez courte, se font sentir dans ce mouvement avec une intensité tout à fait comparable à celle des termes prévus de libration physique. La série des clichés de l'Observatoire de Paris peut fournir les matériaux nécessaires pour pousser plus avant cette analyse.

CORRESPONDANCE.

HYDRAULIQUE. — *Sur la transmission des coups de bélier dans les conduites présentant des bifurcations. Application aux cheminées d'équilibre.* Note [1] de M. **Denis Eydoux.**

Dans une Note précédente [2] j'ai indiqué comment se faisait la répartition d'un coup de bélier brusque dans une conduite d'épaisseur et de diamètre variables. J'ai été amené, à la suite de cette étude, aux nouvelles considérations suivantes.

Dans ce qui suit, je désignerai toujours par α le rapport $\frac{a}{S}$, et je l'appellerai *la caractéristique de la conduite en un point.*

I. *Harmoniques des conduites à caractéristique variable.* — M. Camichel, dans deux précédentes Notes [3], a étudié la production et l'amplitude des harmoniques dans les conduites à caractéristique constante. Comment peut-on se représenter le phénomène dans le cas qui m'occupe? On ne peut pas subdiviser la conduite en tronçons d'égale longueur pour avoir la position des nœuds et des ventres; il faut à présent considérer des tronçons tels que les temps employés par les ondes pour les parcourir soient sous-multiples du temps de parcours total de la conduite. Suivant la position de certains éléments, par le jeu des ondes partiellement réfléchies, certaines vibrations pourront se produire plutôt que certaines autres.

Par exemple, si un joint de réglage, qui forme un gros renforcement, se trouve au tiers supérieur (évalué en temps de parcours), il créera un nœud en ce point et l'harmonique 3 aura tendance à apparaître spontanément; s'il y a un Venturi au tiers inférieur, ce sera l'harmonique 6; si les deux conditions sont réunies, les deux pourront se produire, l'un pouvant prédominer suivant l'importance relative du Venturi et du joint. De pareilles conduites auront donc un timbre. Les expériences faites à Soulom, en collaboration avec M. Camichel, nous ont montré qu'une conduite à caractéristique variable ne renferme pas tous les harmoniques.

---

[1] Séance du 25 septembre 1916.

[2] *Comptes rendus*, t. 163, 1916, p. 265.

[3] *Comptes rendus*, t. 161, 1915, p. 412, et t. 163, 1916, p. 224.

II. J'ai appliqué une méthode de calcul semblable à celle que j'ai utilisée pour les conduites à caractéristique variable, à une bifurcation de trois conduites à caractéristiques différentes.

Soit f_1 le coup de bélier venant de la conduite 1.

Les équations à appliquer sont

$$y_1 = y_0 + f_1 - f'_1, \qquad y_2 = y_0 + f_2, \qquad y_3 = y_0 + f_3,$$
$$y_1 = y_2 = y_3,$$
$$v_1 = v_{0,1} - \frac{g}{a_1}(f_1 + f'_1), \qquad v_2 = v_{0,2} - \frac{g}{a_2} f_2, \qquad v_3 = v_{0,3} - \frac{g}{a_3} f_3,$$
$$S_1 v_1 = S_2 v_2 + S_3 v_3.$$

Il passe dans les conduites 2 et 3 deux coups de bélier égaux, se propageant avec les vitesses a_2 et ${}_3a$ et dont l'expression est

$$f_2 = f_3 = 2 f_1 \frac{\alpha_2 \alpha_3}{\alpha_1 \alpha_2 + \alpha_2 \alpha_3 + \alpha_3 \alpha_1}.$$

En même temps, il y a réflexion partielle, dans la conduite 1, d'une onde dont l'expression est

$$f'_1 = f_1 \frac{\alpha_1 \alpha_2 + \alpha_1 \alpha_3 - \alpha_2 \alpha_3}{\alpha_1 \alpha_2 + \alpha_2 \alpha_3 + \alpha_3 \alpha_1},$$

la surpression résultante dans la conduite étant $f_1 - f'_1$.

III. J'ai appliqué la même méthode aux cheminées d'équilibre [1] et j'ai trouvé, pour un coup instantané, les résultats suivants :

a. Si la cheminée et la conduite ont même caractéristique, et si la bifurcation est immédiatement contre le distributeur, il se produit simultanément :

1° Une oscillation en masse de l'ensemble du liquide, avec une vitesse initiale V_0 dirigée de la conduite vers la cheminée, et suivant les lois indiquées par M. Rateau, puis confirmées et étendues par M. Camichel pour les réservoirs d'air (sa période est $T_1 = 2\pi\sqrt{\frac{l+H}{g}}$, l étant la longueur de la conduite et H la hauteur d'eau dans la cheminée supposée verticale : sa

---

(1) Une question analogue a été traitée, par des procédés différents, pour les fermetures lentes des conduites avec cheminées d'équilibre, mais en supposant la conduite non élastique et l'eau incompressible, par M. le comte de Sparre, dans la *Houille blanche*, numéro de septembre 1904.

répartition est linéaire; et son amplitude maximum à la base, atteinte après le temps $\frac{T_1}{2}$, a la valeur $A = v_0\sqrt{\frac{l+H}{g}}$);

2° Un coup de bélier d'onde, de durée $\frac{2H}{a}$, de période $T_2 = \frac{2(l+H)}{a}$ et d'amplitude $\frac{av_0}{2g}$, pour lequel la conduite fonctionne comme un tuyau ouvert aux deux bouts. Le coup d'onde est donc réduit à la moitié de ce qu'il serait sans la cheminée.

Le rapport $\frac{T_1}{T_2}$ étant en pratique toujours inférieur à $\frac{1}{10}$, les deux phénomènes se différencient nettement.

b. Si, le point d'insertion de la cheminée étant toujours contre le distributeur, les caractéristiques de la conduite et de la cheminée sont différentes, il tend encore à se produire une oscillation en masse de période $T_1 = 2\pi\sqrt{\frac{lS_2 + HS_1}{gS_1}}$. Mais celle-ci s'établit d'autant plus difficilement que le diamètre de la cheminée est plus petit par rapport à celui de la conduite. Par contre, le coup de bélier d'onde prend la valeur $\frac{S_1 v_0}{g}\frac{\alpha_1\alpha_2}{\alpha_1+\alpha_2}$; il augmente pour se rapprocher de sa limite $\frac{av_0}{g}$.

Les périodes T_1 et T_2, calculées indépendamment l'une de l'autre, pourront alors devenir très voisines; elles réagiront notablement l'une sur l'autre et l'on ne pourra plus distinguer nettement, sur les périodes résultantes, l'influence de chacun des phénomènes. Si, au contraire, le diamètre de la cheminée augmente notablement par rapport à celui de la conduite, la période de l'oscillation augmente aussi et son amplitude décroît jusqu'à sa limite $v_0\sqrt{\frac{l}{g}}$, tandis que le coup de bélier d'onde diminue de plus en plus. On arrive au cas limite où le distributeur prendrait l'eau directement dans un bassin indéfini qui amortirait toutes les ondes sans rien transmettre à ses affluents.

c. Si l'insertion de la cheminée se fait à un point quelconque de la longueur du tuyau, le coup de bélier d'onde est au début, jusqu'à ce point, le même que s'il n'y avait pas de cheminée; il est diminué ensuite, soit dans la partie aval par le retour de l'onde partiellement réfléchie, soit dans la partie amont par la présence de la bifurcation. Mais il y a lieu de remarquer que, pour un même diamètre de la cheminée par rapport à celui de la conduite, il est deux fois plus grand que dans le cas où la bifurcation était

contre la cheminée. Ainsi, pour ramener le coup d'onde à $\frac{av_0}{2g}$, il faudrait que le diamètre de la cheminée fût égal à deux fois celui de la conduite.

En même temps il y a production, dans les mêmes conditions que précédemment, d'une oscillation en masse dans la cheminée et dans la partie amont de la conduite.

IV. Si au lieu d'être instantanée, la fermeture est lente et proportionnelle au temps, on verra ci-après que le coup de bélier devient très faible; on pourra alors supposer, avec une exactitude suffisante, que la vitesse de l'eau dans la conduite varie proportionnellement au temps.

J'ai trouvé dans cette hypothèse que : dans le cas *a* envisagé précédemment, le coup d'onde est réduit à $\frac{Hv_0}{gT}$, T étant la durée de fermeture; il devient presque négligeable et se trouve remplacé par le coup d'oscillation en masse. Il en est de même dans les cas *b* et *c*, où le coup d'onde tend respectivement, dans le tronçon amont de la conduite, vers les valeurs limites $\frac{Hv_0S_1}{gTS_2}$ et $\frac{2Hv_0S_1}{gTS_2}$. On voit donc que le coup d'onde est d'autant plus réduit que T est plus grand. En ce qui concerne le coup d'oscillation en masse en fermeture lente, il a été complètement étudié par M. de Sparre, dans l'article dont nous avons parlé.

Si la cheminée a un diamètre convenable, c'est-à-dire voisin de celui de la conduite, il ne dépasse pas sensiblement la différence entre le niveau statique et le niveau de déversement; il est donc très faible et c'est ce qui justifie l'hypothèse que nous avons faite.

V. Si l'on considère une conduite forcée, débouchant dans une grande chambre de mise en charge d'où part un canal d'amenée (c'est le cas des usines hydro-électriques de type courant), on voit facilement, en se servant des équations des bifurcations de conduite, que, pour peu que la superficie de la chambre soit grande par rapport à la section de la conduite forcée, le coup de bélier qui se répercutera dans le canal d'amenée sera très faible. Si, avec cela, on organise la chambre de mise en charge de façon qu'elle puisse déverser sous le coup d'oscillation en masse, on voit que le canal d'amenée n'aura presque rien à redouter des coups de bélier. Il sera donc avantageux, surtout pour les usines de traction et d'éclairage qui ont à satisfaire à des pointes très supérieures à leur puissance moyenne, de mettre le canal d'amenée en charge, ce qui permettra de constituer, presque sans frais supplémentaires, un réservoir d'une très grande commodité pour les moments de très forte consommation. Je me réserve de développer plus longuement cette partie au point de vue technique.

ACOUSTIQUE. — *Sur l'audition des canonnades lointaines. Complexité de la question.* Note [1] de M. **Frédéric Houssay.**

Puisque l'Académie s'est intéressée à l'audition des canonnades lointaines, je crois utile, afin d'orienter le sujet vers la précision, de lui communiquer les observations que j'ai pu faire et les réflexions qu'elles m'ont suggérées. A Sceaux, sur un coteau qui fait face au Nord, j'ai obtenu presque sans les chercher des données assez continues.

J'avais entendu naturellement la bataille sur l'Ourcq et sur la Marne. Le bruit des détonations se percevait facilement en plein jour, même à Paris dans les endroits calmes comme le jardin du Luxembourg, ou la nuit dans les rues silencieuses. Pendant tout l'hiver 1914, des voisins, qui avaient suivi l'éloignement du canon, sans en perdre jamais le bruit, m'assuraient l'entendre encore dans le silence des nuits. Je ne doutais pas de leurs affirmations concordantes entre elles et avec les communiqués, mais je ne pensais pas retrouver moi-même ce bruit auquel je n'avais pas prêté la même attention continue.

Cependant un soir, au début de mai 1915, j'écoutai attentivement et, après élimination des rares bruits nocturnes, je perçus nettement, venant du Nord, une canonnade extrêmement lointaine, au rythme très pressé, si faible qu'elle était couverte par le moindre bruissement de feuilles, mais parfaitement distincte. C'était, comme je l'appris peu après, la bataille de Carency, Ablain-Saint-Nazaire. Depuis, chaque soir paisible, j'entendais la canonnade quand il y en avait, je n'entendais rien quand il n'y avait rien et je sus ainsi ne pas subir une suggestion.

Soit par éducation de mon attention, soit pour d'autres raisons qui ressortiront tout à l'heure, à partir de juillet 1915, j'entendis aussi le canon en plein jour. Je l'entendais de chez moi et de tout le Hurepoix, dans les vallées, sur les plateaux ou sous bois; ces derniers endroits étaient les plus favorables, surtout au voisinage des étangs. La direction du vent n'avait pas d'importance, si ce n'est que les vents contraires, ceux de la région S, étaient les plus propices; par vents des régions N, il fallait s'abriter pour entendre et l'audition était plus faible. En résumé, de mai 1915 à octobre 1916 j'ai entendu ce que les communiqués appellent

---

[1] Séance du 2 octobre 1916.

« *violentes* canonnades ou lutte *intense* d'artillerie ». Je n'ai jamais perçu les « canonnades *habituelles* sur le reste du front ».

Première conclusion. — On n'entend pas le canon coup par coup et l'on n'entendrait pas *un* canon aux distances que je vais dire. Il faut que les détonations soient abondantes et cela ne suffit pas.

Pendant toute cette période je fis de nombreuses observations psycho-physiologiques sur les personnes rencontrées qui, placées près de moi alors que j'entendais très bien, n'entendaient rien du tout, non par infériorité sensorielle mais par incapacité à se dégager des mille bruits ambiants. J'en conclus que les zones de silence ne doivent pas être déterminées au suffrage universel, mais par des observateurs exercés à entendre.

Il est très difficile de repérer exactement le point de l'horizon d'où vient le son; un observateur débutant ou même un observateur exercé, au début d'une audition, se trompent facilement de 90° et plus. Je suis arrivé à repérer exactement les directions et, comme conclusions contrôlées, je puis affirmer avoir entendu des canonnades de la Marne (40^{km}), du Soissonnais (100^{km}), de Picardie (130^{km}), d'Artois (200^{km}), de Champagne (200^{km}); ce sont ces dernières que j'entends le mieux de beaucoup. D'Argonne, je n'ai jamais rien perçu. J'ai entendu deux soirs de suite, vers le 20 juin 1916, une forte canonnade dans la direction de Verdun (245^{km}), plutôt un peu plus à l'Est et j'en fus d'autant plus surpris que, pendant les quatre premiers mois de la terrible bataille, je n'avais rien entendu et que je n'ai rien entendu depuis. L'audition est certaine, mais pas assez prolongée ou renouvelée pour que je puisse affirmer la direction exacte.

Je ne vois dans la continuité de ces nombres, ni dans les auditions de la bataille progressivement éloignée que j'ai rapportées, aucun argument pour l'existence de zones silencieuses en fonction de la seule distance. Le son, comme je le reçois, est certainement perceptible beaucoup plus loin; mais l'intérêt scientifique du sujet n'est pas précisément là.

A la fin de juin 1916, avant que les communiqués n'aient rien dit, j'entendis, dans la direction de Picardie, une violente canonnade diurne et nocturne, ininterrompue. Je sus ensuite que c'était l'offensive de la Somme. Pendant plusieurs jours, elle ne cessa pas; elle s'interrompit, puis reprit. Aux environs du 15 juillet (je n'ai pas noté la date exacte, car je n'attendais pas ce qui arriva) je n'entendis plus rien et depuis je n'ai plus jamais rien entendu et cependant il y a eu encore de formidables canonnades.

Une interprétation de tous les faits que j'ai dits et spécialement du dernier doit comprendre les éléments suivants : on n'entend pas le canon coup par coup, mais des *sommes de coups* dont les vibrations concordent et s'ajoutent; d'autres discordent, s'annulent et font des silences interférentiels. Il se produit, à une grandiose échelle et avec une moindre régularité, ce qu'en acoustique on appelle des *battements*. De là résulte une audition de sons renforcés et séparés dont le rythme (un ou deux à la minute, rarement plus pressé) n'a aucun rapport avec celui des coups tirés.

On pourrait dire qu'on entend seulement les gros calibres et pas les petits, mais cela ne concorderait pas avec les silences prolongés suivant une audition prolongée. On comprend au contraire comment la canonnade abondante est la première condition de cette organisation de sommes et de différences. On comprend encore comment le relief du pays au départ, et peut-être le long du trajet, est un facteur de premier ordre pour organiser les vibrations, dans ses vallations, dans le contournement de ses collines et comment un déplacement de 4^{km}, ou moins, dans les positions des artilleries, peut tout changer et rendre silencieuse une zone qui était percevante à 130^{km} de là.

De même, les rares auditions que j'ai cru avoir du canon de Verdun pourraient correspondre à certaines positions que prirent les artilleries par rapport au relief à l'extrême limite de l'avance ennemie. Le silence de l'Argonne pour moi se rapporte à une circonstance du même ordre.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur un système de bandes d'absorption correspondant aux rayons* L *des spectres de rayons X des éléments, et sur l'importance des phénomènes d'absorption sélective en radiographie.* Note de M. **de Broglie**, présentée par M. Wallerant.

A. Une Note récente de MM. Marcel Boll et Lucien Mallet [1], en précisant certains caractères du rayonnement des ampoules Coolidge, appelle l'attention sur l'hétérogénéité de ce rayonnement; il peut être utile d'insister, à ce propos, sur les points suivants :

Les radiations, émises par un tube Coolidge, sont aussi hétérogènes que celles des autres ampoules; elles comprennent un spectre relativement

[1] *Comptes rendus*, t. 163, 1916, p. 302.

complexe. Si l'on envisage leur action sur une plaque photographique au bromure d'argent, on voit que le spectre enregistré renferme pour les tubes Coolidge, comme pour les autres tubes usuels :

1° Deux bandes continues, très intenses et pénétrantes, dues à l'absorption, à travers l'émulsion, du fond continu émis par le tube; le brome et l'argent ont (¹), en effet, dans la région de leurs rayons K, chacun une bande d'absorption, qui se traduirait par une bande claire (en raisonnant sur les négatifs, où les parties brillantes du spectre sont noires) si le brome ou l'argent étaient contenus dans un écran interposé entre la plaque et le tube; mais, comme l'absorption a lieu, en fait, au sein de l'émulsion, l'énergie recueillie effectue un travail chimique qui se traduit par une réduction de l'argent et l'apparition sur le cliché de deux bandes foncées à bord net du côté des grandes longueurs d'onde;

2° Les raies de l'anticathode, se composant des raies K très pénétrantes et du groupe de raies L très absorbables.

L'action sur les radiographies usuelles des raies L est généralement négligeable, 2^{mm} de verre ordinaire arrêtant déjà ces rayons; il en est à peu près de même des raies K, parce qu'elles ne sont pas émises avec une grande énergie.

C'est donc au spectre continu, renforcé d'une façon sélective par le brome et surtout l'argent de l'émulsion, que l'action photographique est due; on peut dire que, si les émulsions sensibles à la lumière ordinaire ne renfermaient pas précisément des éléments ayant leurs bandes d'absorption ainsi placées, elles n'auraient que peu de sensibilité pour les rayons X pénétrants et que la radiographie aurait été beaucoup plus difficile.

Quand on élève la tension de l'ampoule, le rayonnement se modifie d'une façon assez analogue à celui d'un corps noir dont on élève la température; c'est-à-dire que les intensités absolues de toutes les radiations augmentent, tandis que les intensités relatives se modifient au profit des courtes longueurs d'onde; en même temps la limite du spectre émis s'étend du côté de ces derniers rayons et le rayonnement moyen devient plus pénétrant.

La filtration par un écran non sélectif (aluminium) supprime d'abord les raies L, puis limite de plus en plus les bandes du côté des grandes longueurs d'onde. Si l'écran est suffisant, on peut arriver à un monochro-

---

(¹) Voir *Comptes rendus*, t. 163, 1916, p. 87, et Barkla, *Phil. Mag.*, 1913.

matisme très grossier, à la façon des verres rouges pour la lumière [1]; mais il existe un moyen de découper dans les bandes un rayonnement pratiquement monochromatique, c'est d'interposer un écran sélectif renfermant un corps (cadmium, antimoine) de poids atomique légèrement supérieur à celui de l'argent. Cet écran absorbe sensiblement tout le rayonnement pénétrant, sauf une bande étroite comprise entre la tête de bande d'absorption due à l'écran et le bord de la bande qui provient de l'argent de l'émulsion. Un spectre pris dans ces conditions montre le phénomène d'une façon tout à fait frappante.

La radiographie médicale pourrait vraisemblablement tirer parti de ce fait.

B. Les considérations précédentes montrent l'importance de la bande d'absorption qui accompagne les raies K des éléments.

Des expériences, déjà anciennes, de MM. Barkla, Collier et Kaye ont mis en évidence une élévation de la courbe d'absorption, beaucoup moins nette du reste que dans le cas précédent, dans la région qui correspond au groupe L de raies caractéristiques des éléments.

La spectrographie des rayons X permet d'aller plus loin et de montrer que les phénomènes d'absorption accompagnant les raies L comprennent, en réalité, un *système de bandes*, à bord net du côté des grandes longueurs d'onde. On trouve, par exemple :

		Angle sur le sel gemme.	N (rang dans la série périodique).
Platine	Bande I	10°.55',5	78
Or	Bande I	10.37	79
	Bande II	9.11	»
Plomb	Bande I	9.40	82
	Bande II	8.17	»
Thorium	Bande I	7.43	90
Uranium	Bande I	7.20	92 [2]
	Bande II	6	»

Pour ces corps, il existe une bande III plus faible et de longueur d'onde un peu inférieure à la bande II.

---

[1] Analogie du reste des plus grossières, car les rayons rouges filtrés par les verres colorés n'embrassent qu'une fraction d'octave, tandis que les rayons X pénétrants comprennent un spectre très étendu.

[2] On retrouve donc ici l'indication qu'il manque un élément entre l'uranium et le thorium.

En prenant les têtes de bandes homologues de ces éléments et en portant, en ordonnées, les racines carrées des fréquences et en abscisses, le rang N dans la série de Mendeléeff, on obtient des droites, conformément à la loi générale qui paraît s'étendre à tous les phénomènes spectraux des rayons X.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur l'attaque des verres de France, de Bohême et d'Allemagne.* Note [1] de M. **Paul Nicolardot**, transmise par M. Henry Le Chatelier.

A la suite de l'heureuse initiative prise par la Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale, un certain nombre de maîtres verriers français ont entrepris la fabrication de fioles en verre mince analogues à celles de Bohême ou d'Iéna. Par la pratique courante, les chimistes analystes savaient dans quelles conditions ils pouvaient employer ces verres sans les attaquer ou quels étaient les produits de l'attaque et les erreurs à craindre, quand des réactifs trop énergiques étaient utilisés.

L'apparition de nouveaux verres pour laboratoires, les verres de France, introduisait, en analyse, des facteurs inconnus. Il importait de comparer ces verres aux verres employés jusqu'ici. L'application de méthodes analytiques, dérivées de la belle méthode d'*analyse moyenne*, proposée pour la première fois par Henri Sainte-Claire Deville, me permettait en outre de connaître la valeur des verres de France, au point de vue analytique. Aucune étude pour les établir n'ayant été entreprise, j'ai examiné, dès le mois de juin, les nouveaux verres et, après achèvement de cette étude, je crois utile de publier, non pas tous les résultats obtenus, mais ceux relatifs aux verres les plus employés et ceux dont l'importance est la plus grande pour les analystes.

Les verres examinés, d'origine certaine, provenaient de douze fabrications différentes et de coulées diverses : trois de France, A, B et C; d'Iéna, de Bohême (Krasna, Kavalier...) et de Thuringe. Il m'a donc été possible d'exécuter une nouvelle étude d'ensemble sur tous les verres, au lieu de compléter simplement les travaux des laboratoires étrangers, en répétant leurs essais sur les verres de France.

Attaque par les réactifs. — Voici, pour les plus importants des réactifs employés dans les laboratoires, les résultats des attaques, en maintenant à

---

[1] Séance du 2 octobre 1916.

l'ébullition, dans des conditions identiques et pendant 3 heures, 300$^{cm^3}$ de chaque solution. Le résidu de l'attaque a été pesé directement et par différence, toutes les fois que la chose a été possible; il n'a pas été rapporté à l'unité de surface parce que la surface des fioles n'est pas soumise d'une manière uniforme à l'action de la chaleur, le fond étant surchauffé par rapport aux parois :

Perte en milligrammes :		A.	B.	C.	Iéna.	Krasna.	Kavalier.	Thuringe (R).	
Eau bouillante.	1er essai.	5,5	3,0	2,0	4,0	8,0	6,0	5,0	10,0
	2e essai.	3,5	2,5	0,5	3,0	6,0	6,0	1,5	6,0
	3e essai.	3,5	2,5	0,5	2,5	11,0	7,0	1,0	5,0
Eau froide (une semaine).........		néant	néant	0,5	néant	1,0	0,5	0,5	1,0
HCl à 10 pour 100...		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1,5
NH^3 à 50 pour 100...		10,0	6,5	8,5	4,0	12,5	8,0	5,0	6,0
NH^4Cl : N/10........		5,5	7,0	5,0	4,5	8,0	7,0	2,0	2,5
CO^3Na^2 : N/10......		20,5	51,0	27,0	14,0	122,0	103,0	27,0	37,0

D'après ces résultats, les verres de France sont comparables aux meilleurs verres d'Allemagne (Thuringe ou d'Iéna). L'étude de l'ensemble des résultats conduit à d'autres constatations. Elles ont été vérifiées au moyen d'autres méthodes : titrage à l'iodéosine de MM. Förster et Mylius et avec d'autres indicateurs colorés; mesure de la conductibilité, d'après la technique de MM. Haber et Schwenke et suivant un procédé qu'il est possible d'appliquer, même sans eau pure.

Attaque par l'eau au-dessus de 100°. — Les essais qui m'ont paru le mieux classer les verres sont ceux effectués au-dessus de 100° à l'autoclave, appareil que j'ai utilisé pour effectuer quelques séparations analytiques; malheureusement, peu de verres résistent à des températures supérieures à 120°. Voici les résultats obtenus avec quelques-uns des verres étudiés :

Attaque en milligrammes :	A.	B.	C.	Iéna.	Krasna.	Kavalier.	Thuringe (R).	
120°....	5,0	13,5	néant	4,0	16,0	20,0	8,0	25,0
140....	8,0	42,0	9,0	9,0	72,0	74,0	3,5	49,0
160....	75,1	71,0	37,0	31,0	99,0	126,0	77,0	84,0

A ce point de vue, les verres de France sont donc comparables aux meilleurs verres d'Allemagne. Leur fabrication est presque aussi régulière que celle des verres de Bohême, elle est plus régulière que celle du verre d'Iéna, dont le fond seul est régulier. Les verres, après avoir subi l'action

de l'autoclave, ont été essayés de nouveau avec les divers réactifs pour voir l'influence du dépoli. Dans les résidus de toutes les attaques par l'eau se retrouvent tous les constituants des verres.

Leur résistance aux variations brusques de température a été étudiée sur des fioles coniques de 500^{cm^3}, identiques aux précédentes. Elles sont remplies de paraffine et placées, toutes ensemble, dans une étuve, dont la température était uniformément élevée de 100° à 225°. Par intervalle de 25°, elles étaient plongées brusquement dans l'eau froide; on note la température à laquelle une fiole de chaque série se brise. La rupture a lieu en général par décollement circulaire du fond.

	A.	B.	C.	Iéna.	Krasna.	Kavalier.	Thuringe. (R).	Thuringe.
Température de rupture :	125°	175°	175°	225°	200°	175°	175°	175°
Épaisseur du fond — maximum..	1,5	1,4	0,8	0,8	1,2	0,8	1,0	1,6
Épaisseur du fond — minimum..	0,8	0,6	0,3	0,6	0,7	0,5	0,5	0,5

A côté de la composition du verre et des variations d'épaisseur, la forme des verres a une influence. Voici, pour une autre coulée du verre A, les résultats obtenus par intervalle de 5° :

	Verre cylindrique.	Fiole conique à fond bombé.	Fiole ronde à fond plat.
Température de rupture....	120°	160°	180°

L'analyse de ces verres a été effectuée par les méthodes ordinaires et également par chauffage avec le nitrate de baryum qui, au-dessus de 800°, fournit de la baryte caustique. La composition de quelques verres et de certaines coulées est la suivante :

	A.	B.	C.	Iéna.	Krasna.	Kavalier.
SiO^2........	71,92	70,10	67,52	66,04	72,92	71,50
B^2O^3........	néant	néant	4,98	8,02	1,96	3,94
P^2O^5........	0,05	0,04	0,02	0,03	0,04	0,04
As, S, Cl, F....	néant	néant	néant	néant	néant	néant
PbO........	»	4,94	»	»	»	»
Al^2O^3........	0,41	0,58	0,54	1,05	0,32	0,50
FeO........	0,35	0,28	0,25	0,38	0,20	0,21
MnO........	traces	0,66	néant	0,40	traces	traces
ZnO........	5,96	néant	6,02	10,02	néant	néant
MgO........	0,28	0,36	0,06	5,98	0,28	0,26
CaO........	6,86	6,27	5,60	néant	8,17	8,56
Na^2O........	14,20	31,23	6,51	8,14	13,89	9,43
K^2O........	néant	5,64	8,52	traces	2,27	5,54

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques hydrocarbures contenus dans la houille.* Note de MM. **Amé Pictet**, **L. Ramseyer** et **O. Kaiser**, présentée par M. Armand Gautier.

Après avoir reconnu que la distillation de la houille sous pression réduite fournit un goudron spécial qui est formé surtout d'hydrocarbures de la série hydro-aromatique ([1]), nous nous sommes demandé si ces corps existent comme tels dans la houille, ou s'ils sont les produits d'une décomposition ou d'une dépolymérisation provoquée par la chaleur. Pour répondre à cette question, il n'était guère d'autre moyen que de recourir à l'emploi des dissolvants neutres. On sait que de nombreux travaux ont déjà été faits sur l'action que des différents liquides minéraux et organiques exercent sur les charbons fossiles. Depuis Commines de Marcilly (1862), ces travaux ont été poursuivis presque sans interruption jusqu'à nos jours; les derniers en date sont dus à MM. Vignon, Wahl, F. Fischer et Glund. Mais le but de leurs auteurs était surtout d'établir les pouvoirs d'extraction relatifs des divers solvants, et il n'a été isolé jusqu'ici de cette manière aucun corps défini dont on ait fixé la constitution, ou même la composition.

Nous avons repris ces expériences avec une houille grasse de la Sarre (Maybach) et en employant comme dissolvant le benzol bouillant. Grâce à l'obligeance de MM. F. Hoffmann La Roche et Cie, à Bâle, nous avons pu opérer sur une assez grande échelle. Cinq tonnes et demie de charbon ont été traitées, au laboratoire technique de cette maison, dans des appareils du système Soxhlet.

La houille, préalablement concassée en morceaux de la grosseur d'un pois, a été épuisée pendant 4 jours; la solution a été ensuite réduite à 20 litres par distillation, puis additionnée de 100 litres d'éther de pétrole (point d'ébullition 35°-90°). Il se précipite ainsi une poudre amorphe brun clair ($2^{kg},7$) que nous n'avons pas encore examinée. Le dissolvant est ensuite chassé au bain-marie; il reste un liquide brunâtre, assez fluide ($10^{kg},6$). Le rendement total en produits d'extraction est donc très faible (0,25 pour 100); on peut, il est vrai, l'augmenter en pulvérisant plus finement le charbon, mais les opérations subséquentes en sont alors rendues très malaisées.

L'extrait liquide a les plus grands rapports avec le goudron du vide; il possède la même odeur, la même densité, et une composition chimique très semblable. Il contient, comme lui, environ 0,5 pour 100 de substances basiques et 2 pour 100 de corps

---

([1]) *Comptes rendus*, t. **157**, 1913, p. 779 et 1436; t. **160**, 1915, p. 629.

oxygénés à fonction alcoolique, le reste étant constitué par un mélange d'hydrocarbures, dont les uns ($\frac{1}{4}$) sont saturés, et les autres ($\frac{3}{4}$) ne le sont pas.

Pour séparer ces composés, nous avons procédé exactement comme pour le goudron du vide, c'est-à-dire par des traitements successifs à l'acide chlorhydrique, au sodium et à l'anhydride sulfureux liquide. Les hydrocarbures ont été ensuite soumis à une série de distillations fractionnées de 2° en 2°. Nous avons analysé les fractions principales et déterminé leurs poids moléculaires, leurs densités et leurs indices de réfraction. Enfin il nous a été possible d'établir la constitution de quelques-uns des hydrocarbures en les convertissant en dérivés aromatiques bromés ou nitrés déjà connus.

Nous avons pu ainsi isoler et caractériser les composés suivants :

Formule.	Point d'ébullition.	Densité à 20°.	Indice de réfraction à 20°.	Constitution.
		Hydrocarbures non saturés.		
C^7H^{10}	108°-110°	0,7970	1,4444	Dihydro-toluène
C^8H^{12}	135-137	0,8324	1,4697	Dihydro-*m*-xylène
C^9H^{14}	166-168	0,8454	1,4773	Dihydro-mésitylène
$C^{10}H^{16}$	180-182	0,8482	1,4850	Dihydro-prehnétol (?)
$C^{11}H^{16}$	200-202	0,8745	1,4948	»
$C^{14}H^{16}$	236-238	0,9593	1,5523	»
$C^{13}H^{12}$	251-254	(solide, point de fus. : 109°)		Dihydro-fluorène (?)
		Hydrocarbures saturés.		
C^8H^{16} (?)	118°-122°	0,7492	1,4076	»
C^9H^{18} (?)	135-138	0,7551	1,4106	»
$C^{10}H^{20}$ (?)	172-174	0,7759	1,4205	»
$C^{11}H^{22}$	190-192	0,7827	1,4250	»
$C^{12}H^{24}$	215-216	0,7887	1,4319	»
$C^{13}H^{26}$	227-229	0,7952	1,4370	»
$C^{30}H^{60}$	>300	(solide, point de fus. : 62°-63°)		Mélène

Ces hydrocarbures, extraits de la houille à la température de 80°, sont-ils les mêmes que ceux que l'on obtient par distillation dans le vide à la température de 450° ? Il ne nous est pas encore possible de l'assurer en ce qui regarde les hydrocarbures *non saturés*, notre étude des composés correspondants du goudron du vide n'étant pas terminée. Mais nous pouvons être plus affirmatifs au sujet des hydrocarbures *saturés*, du moins de quelques-uns d'entre eux. L'analyse élémentaire des trois premières fractions nous a donné des chiffres un peu trop élevés pour l'hydrogène, ce qui

indique que les carbures en C^nH^{2n} y sont mélangés et d'une petite quantité de carbures en C^nH^{2n+2}; nous les laissons donc provisoirement de côté. En revanche, pour les trois hydrocarbures suivants, auxquels l'analyse et la cryoscopie assignent, d'une manière certaine, les formules $C^{11}H^{22}$, $C^{12}H^{24}$ et $C^{13}H^{26}$, on constate que leurs propriétés présentent une concordance parfaite avec celles des hydrocarbures de même composition que nous avons retirés du goudron du vide, et qui sont identiques à leur tour aux naphtènes trouvés par M. Mabery dans le pétrole du Canada. En comparant les chiffres de notre Tableau avec ceux qui ont été donnés précédemment [1], on se convaincra qu'il s'agit bien, dans les trois cas, des mêmes composés.

On peut en dire autant de l'hydrocarbure solide $C^{30}H^{60}$, que nous avons trouvé identique en tous points au *mélène* retiré soit du goudron du vide, soit du pétrole de Galicie.

Une partie tout au moins des hydrocarbures du goudron du vide existent donc comme tels dans la houille; la distillation sous pression réduite ne les sépare que par simple volatilisation, sans qu'il y ait phénomène de décomposition pyrogénée.

La houille apparaît dès lors comme une matière hydrocarbonée solide imprégnée d'un liquide chimiquement très voisin du pétrole.

Cette dernière analogie est rendue plus frappante encore par ce fait que cette partie liquide de la houille est, comme la plupart des pétroles, douée du pouvoir rotatoire. Pris dans son ensemble, notre extrait de houille est très faiblement lévogyre ($[\alpha]_D^{20^\circ} = -0^\circ,08$). Après élimination des alcools par le sodium, il devient dextrogyre ($[\alpha]_D = +0^\circ,27$). Une fois les hydrocarbures séparés les uns des autres par traitement à l'anhydride sulfureux et par distillation fractionnée, on observe qu'aucune des fractions des hydrocarbures non saturés n'a d'action sur la lumière polarisée; il en est de même des fractions basses des hydrocarbures saturés, jusqu'à 180° environ. Le pouvoir rotatoire ne réapparaît que chez les fractions supérieures; mais alors il change de signe d'une fraction à l'autre. Ainsi, la fraction 215°-216° ($C^{12}H^{24}$) nous a donné une déviation de $[\alpha]_D = -0^\circ,53$, et la fraction 227°-229° ($C^{13}H^{26}$) de $[\alpha]_D = +1^\circ,56$. On sait que des phénomènes absolument semblables ont été observés par Engler et Steinkopf [2] chez les pétroles.

---

(1) *Comptes rendus*, t. **160**, 1915, p. 630.

(2) *Berichte der d. chem. Ges.*, t. 47, p. 3358.

Nous n'avons jamais trouvé d'activité optique à aucune fraction du goudron du vide. On doit en conclure que la température de 450° suffit à racémiser les substances volatiles actives contenues dans la houille. On a en même temps la preuve que les matériaux qui l'ont formée n'ont jamais été portés à cette température.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le dosage de l'acide phénique dans les phénols bruts du goudron*. Note de MM. **René Masse** et **Henri Leroux**, présentée par M. Haller.

L'acide phénique, découvert par Runge dans les goudrons de houille, fut surtout étudié par Laurent qui indiqua, en 1841, le procédé de préparation encore suivi aujourd'hui (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. 3, p. 195). Le traitement comprend : 1° la séparation des phénols contenus dans les huiles à créosote par agitation avec de la soude; 2° la mise en liberté des phénols bruts par acidification; 3° l'extraction de l'acide phénique par des rectifications accompagnées de cristallisations.

Les phénols bruts bien préparés, c'est-à-dire privés de naphtaline, forment un produit composé d'eau, d'acide phénique, des crésols (ortho, méta, para), de xylénols et homologues, de matières goudronneuses de nature phénolique.

Les propriétés chimiques de l'acide phénique et des crésols sont si voisines, qu'il est impossible d'utiliser, en vue d'un dosage, l'action de quelques réactifs simples, des halogènes par exemple. Ainsi le procédé au brome, de Koppeschaar, ne peut s'appliquer qu'à un mélange d'acide phénique et d'orthocrésol non souillé de métacrésol.

Par contre, l'examen des caractères physiques des mélanges d'acide phénique et des crésols nous a conduit à un procédé analytique, inspiré d'une méthode indiquée par Duclaux, dont le principe repose sur le fractionnement des liquides (*Traité de Microbiologie*, t. 3, p. 355).

Les points d'ébullition [1] de l'acide phénique, de l'orthocrésol, du métacrésol, du paracrésol sont respectivement, sous la pression de 760^{mm} réduite à 0° : 182°, 191°,5, 201°,8, 201°,2; ceux des xylénols accom-

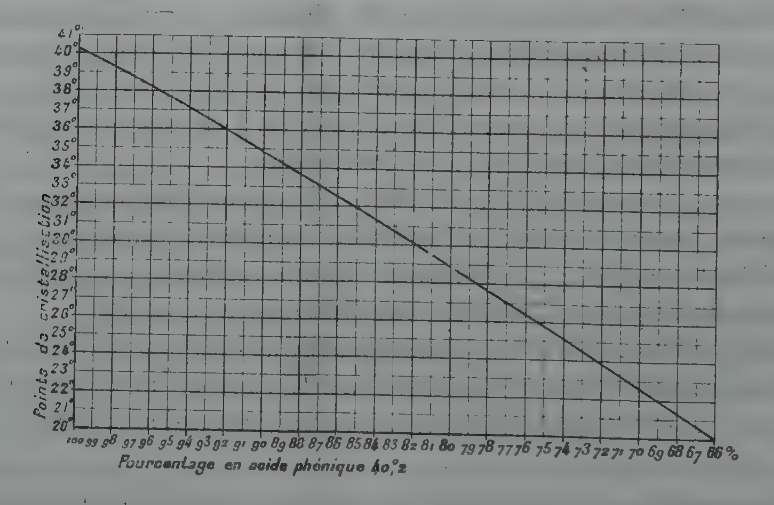
(1) Ces températures d'ébullition ont été prises en employant un ballon Berthelot et un thermomètre Baudin dont la tige, dans la région intéressée, se trouvait entièrement dans les vapeurs.

pagnant ces corps sont : 220° et 225°. En concentrant l'acide phénique, par une première opération, dans les parties distillant avant 203°, puis en rectifiant le produit obtenu et recueillant ce qui passe jusqu'à 198°, on constitue des fractions de richesse décroissante. La quantité d'acide phénique contenue dans ces fractions peut être appréciée en déterminant le point de cristallisation de chacune d'elles.

L'acide phénique commercial, dit 40°-42°, possède un point de solidification ou de fusion légèrement supérieur à 40°; nous indiquerons dans une autre Note les raisons qui nous conduisent a admettre pour l'acide phénique pur 40°,85 (41° corrigé); néanmoins, la teneur des phénols bruts sera évaluée en acide phénique 40°,2, produit que la fabrication fournit couramment.

Quand on ajoute à de l'acide phénique pur (40°,85) soit de l'orthocrésol, soit du méta-para-crésol $\frac{60}{40}$ (liquide préparé par rectification contenant 60 de métacrésol pour 40 de paracrésol), soit un mélange des trois crésols formé de 50 parties d'ortho et de 50 parties de méta-para $\frac{60}{40}$, on constate que les points de cristallisation sont très voisins pour une même teneur en crésols, et ceci tant que la proportion ajoutée est inférieure à 33 pour 100. Les températures observées sont alors comprises entre 40°,85 et 21°.

Il est évident que les résultats sont du même ordre quand on utilise comme point de départ l'acide phénique 40°,2, et la courbe ci-dessous



donne les points de cristallisation de l'acide phénique 40°,2, additionné d'un mélange à parties égales d'orthocrésol et de méta-paracrésol $\frac{60}{40}$.

La marche analytique est la suivante [1] :

Trois kilogrammes de phénols bruts sont introduits dans un appareil distillatoire comprenant un ballon en cuivre de 4^l surmonté d'une colonne Vigreux de 60^{cm} de longueur. La distillation étant réglée à l'allure de 7^{cm^3} à 8^{cm^3} à la minute, on divise le distillat en trois parties : (*a*) eau et phénols entraînés jusqu'à 180°; (*b*) liquide passant de 180° à 203°; (*c*) 100^{cm^3} environ distillant au-dessus de 203°. On ajoute au liquide (*a*) une quantité suffisante de chlorure de sodium (35 pour 100) pour précipiter les phénols dissous; après décantation, ces phénols sont réunis à la partie (*b*) et le tout est introduit dans un ballon de capacité appropriée. Les vases ayant contenu ces produits sont lavés avec (*c*), les liquides de lavage sont versés dans le ballon.

La rectification est effectuée en utilisant la même colonne que précédemment, et l'on recueille des fractions de 250^g à 300^g, à raison de 4^{cm^3} par minute, jusqu'à ce que la température des vapeurs soit 198°. On détermine alors le point de cristallisation de chaque fraction.

Une indication approchée est obtenue en refroidissant rapidement dans un tube à essai une petite quantité de l'échantillon. L'expérience est répétée en utilisant 30^g ou 40^g de produit placé dans un petit vase cylindrique. On laisse refroidir lentement de façon à obtenir une surfusion de 1° à 2°, en ajoutant un peu d'acide phénique, la cristallisation s'amorce et la température remonte. Le maximum observé est pris comme point de cristallisation. Si, dans l'essai préliminaire, la température est inférieure à 21°, l'échantillon est enrichi par addition d'une quantité suffisante d'acide phénique 40°,2, afin d'obtenir un point de cristallisation voisin de 25°. En tenant compte de l'acide phénique introduit, on calcule la teneur réelle de chaque fraction.

La technique analytique que nous proposons, sans être d'une rigueur absolue, permet cependant d'apprécier la richesse d'un phénol brut, à moins de 1 pour 100 près. Dans l'essai d'un liquide aussi complexe, on ne saurait prétendre à une plus grande précision.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Semicarbazones d'acides α-cétoniques. Acides cinnamiques α-iodés.* Note de M. **J. Bougault**, présentée par M. Ch. Moureu.

Dans mes précédentes Communications à l'Académie [2], j'ai signalé deux réactions générales des semicarbazones des acides α-cétoniques : l'une

[1] Nous publierons dans un autre recueil le détail des opérations.

[2] *Comptes rendus*, t. 159, 1914, p. 83 et 631; t. 163, 1916, p. 237.

qui conduit, par déshydratation, aux dioxytriazines substituées en (6); l'autre qui fournit, par oxydation et départ de CO^2, des acidylsemicarbazides.

Ces deux réactions, d'ailleurs très différentes quant aux processus et aux résultats, ont cependant ceci de commun qu'elles respectent le groupement semicarbazide. Dans une troisième réaction, que je signale aujourd'hui et qui s'effectue par l'action de l'iode et de la soude, le groupement semicarbazide est, au contraire, détruit et remplacé par 2^at^ d'iode, tout au moins dans un premier temps de la réaction. Parfois ce premier temps passe inaperçu et l'on recueille seulement les acides éthyléniques α-iodés dérivant, par perte de HI, du composé saturé α-diiodé d'abord formé.

C'est ainsi, pour prendre un exemple, que la semicarbazone de l'acide phénylpyruvique, traitée par l'iode et la soude, donne les deux acides cinnamiques α-iodés stéréoisomères

$$C^6H^5.CH^2.\underset{\underset{\displaystyle N.NH.CO.NH^2}{\|}}{C}.CO^2H \rightarrow C^6H^5.CH^2.CI^2.CO^2H \rightarrow C^6H^5.CH = CI.CO^2H.$$

Dans ce cas particulier, je n'ai pas isolé l'acide saturé diiodé, mais j'ai constaté sa formation dans d'autres cas que je ferai connaître plus tard, ce qui vient à l'appui du processus indiqué.

I. L'opération s'effectue très simplement en ajoutant un léger excès d'iode à la solution très alcaline de la semicarbazone de l'acide phénylpyruvique. Après 10 minutes de contact, on acidule par l'acide chlorhydrique. Il se forme un précipité fortement chargé d'iode; d'abord sirupeux, il ne tarde pas à cristalliser.

C'est un mélange des deux acides cinnamiques α-iodés stéréoisomères, non signalés jusqu'ici.

Pour les séparer, j'ai utilisé un procédé que je résume brièvement parce que j'ai reconnu qu'il était applicable non seulement à ce cas, mais à d'autres analogues et aussi à la séparation des acides stéréoisomères α-bromés et α-chlorés. Il est basé sur l'insolubilité du sel de potassium acide de la forme stable de l'acide α-halogéné.

On dissout le mélange des deux acides dans l'eau à l'aide de bicarbonate de potassium et l'on acidule par l'acide acétique tant qu'on observe un précipité; on laisse cristalliser 24 heures dans un lieu frais et l'on sépare par filtration.

Dans le cas des acides cinnamiques α-iodés, le précipité a la formule

$$(C^6H^5.CH = CI.CO^2)^2KH.$$

Ce sel étant recueilli il est facile d'en régénérer, par l'acide chlorhydrique, l'acide cinnamique α-iodé stable.

Les eaux mères acides, séparées du sel de potassium, sont agitées avec l'éther qui enlève un peu d'acide α-iodé stable resté en solution et un peu de l'acide labile. L'éther étant décanté, les eaux mères sont acidulées par l'acide chlorhydrique et fournissent ainsi l'acide α-iodé labile.

II. L'acide cinnamique α-iodé stable fond à 160°-162°, la forme labile à 108°-110°.

J'ai pu constater le passage de la forme labile à la forme stable par chauffage avec de la pyridine pendant quelques heures au bain-marie.

Les deux acides cinnamiques α-iodés sont très solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène, le sulfure de carbone, fort peu solubles dans l'éther de pétrole et insolubles dans l'eau.

Leur solution dans ces divers solvants s'oxyde rapidement à l'air avec dégagement d'iode, circonstance qui gêne beaucoup leur purification par cristallisation.

Traités par le zinc et l'acide acétique, ils donnent l'un et l'autre et exclusivement, l'acide cinnamique ordinaire. Avec la poudre de zinc et l'alcool, on obtient, outre l'acide cinnamique ordinaire, une petite quantité d'un acide à point de fusion très bas, que je n'ai pu obtenir pur et qui doit être l'acide allocinnamique.

Chauffés au bain-marie avec une solution aqueuse de carbonate de sodium, ils se transforment lentement en acide phénylpyruvique

$$C^6H^5.CH = CI.CO^2H + H^2O = C^6H^5.CH = COH.CO^2H + HI.$$

III. Que les acides cinnamiques iodés en question soient bien des dérivés α et non β, c'est ce qu'établissent avec certitude les faits suivants :

1° La transformation en acide phénylpyruvique qui vient d'être indiquée; 2° le fait que les deux dérivés β-iodés sont connus et différents des deux acides décrits dans cette Note; 3° en remplaçant l'iode par le brome ou le chlore dans la réaction qui m'a fourni ces acides iodés, c'est-à-dire en faisant agir l'hypobromite ou l'hypochlorite de soude sur la semicarbazone de l'acide phénylpyruvique, j'ai obtenu un mélange de deux acides bromés ou chlorés, que j'ai séparés et identifiés avec les deux acides cinnamiques α-bromés ou α-chlorés : je puis donc en conclure, par analogie, que mes deux acides iodés sont des dérivés α.

IV. La littérature chimique mentionne un troisième isomère β-iodé,

fondant à 160°-162°, préparé par Ortoleva [1], et qui vient ainsi en surnombre au regard des prévisions théoriques. Étant donnée l'identité du point de fusion de cet acide avec mon dérivé α-iodé stable, j'ai pensé à une identification possible. Reprenant la préparation de l'acide iodé d'Ortoleva, telle qu'il l'a décrite, j'ai isolé son acide et l'ai comparé au mien : il y a identité. C'est donc à tort que le chimiste italien avait attribué à son acide la formule d'un dérivé β-iodé, c'est l'acide cinnamique α-iodé stable.

En résumé, l'action de l'iode et des alcalis libres, sur les semicarbazones de certains acides α-cétoniques, donne des acides éthyléniques α-iodés, en passant probablement par l'acide saturé diiodé. Appliquée à la semicarbazone de l'acide phénylpyruvique, cette réaction a conduit aux deux acides cinnamiques α-iodés stéréoisomères.

J'ai obtenu des résultats analogues avec l'acide benzylpyruvique.

BOTANIQUE. — *Sur la structure du pédicelle floral des* Mesembryanthemum. Note de M. G. Barthelat, présentée par M. Guignard.

Les principaux auteurs qui se sont occupés spécialement de l'anatomie des pédicelles floraux et fructifères, notamment E. Laborie [2] et J. Pitard [3], n'ont pas manqué de signaler, sans insister d'ailleurs sur leur signification et sur leur parcours, l'existence de faisceaux libéro-ligneux dans le parenchyme cortical de quelques-uns de ces axes.

La présence de ces faisceaux paraît être une exception, puisque Pitard, au cours de son étude qui a porté sur plus de 130 familles, ne cite que les suivantes chez lesquelles l'écorce du pédicelle en serait pourvue : Sterculiacées, Magnoliacées, Renonculacées-Pœoniées, Erythroxylées et Calycanthacées. Or, sans vouloir exagérer l'importance du caractère dont il s'agit, nous avons constaté que la famille des Mésembryanthémées (particulièrement le genre *Mesembryanthemum*) doit être ajoutée à cette liste.

Dès 1867, ceux de ces faisceaux corticaux qui se trouvent dans la pédicelle de *M. violaceum* n'avaient pas échappé aux investigations de Van

[1] *Gaz. chim. ital.*, t. 29 (I), p. 506.

[2] E. Laborie, *Recherches sur l'anatomie des axes floraux* (Thèse de doctorat ès sciences, Paris, 1888).

[3] J. Pitard, *Recherches sur l'anatomie comparée des pédicelles floraux et fructifères* (Thèse de doctorat ès sciences, Paris, 1899).

Tieghem (1) qui les a figurés dans son remarquable Mémoire sur la structure du pistil. Mais, à ce sujet, le savant auteur a commis une erreur manifeste en indiquant qu'ils naissent et se détachent du cercle vasculaire situé dans le cylindre central « à quelque distance au-dessous de la base de l'ovaire » pour passer dans l'écorce et s'y ramifier. Il a, toutefois, parfaitement constaté que leurs dernières branches supérieures pénètrent dans les sépales de chaque côté de la nervure médiane.

D'autre part, Pitard (2), qui a étudié la structure du pédicelle chez deux autres espèces du même genre (*M. crystallinum* et *cordifolium*), a complètement oublié de mentionner l'existence des petits faisceaux corticaux.

Il résulte de nos recherches que leur présence est certaine chez la plupart des *Mesembryanthemum* que nous avons examinés, avec cette réserve, cependant, qu'ils s'éteignent à des niveaux différents de l'axe floral.

Chez *M. crystallinum*, *cordifolium*, *geniculiflorum*, *relaxatum*, *blandum*, *noctiflorum*, *vaginatum*, *uncinatum*, *linguiforme*, *scapiger*, *vespertinum*, ces faisceaux existent, en nombre variable suivant les espèces, au milieu du pédicelle, où ils sont placés dans la zone moyenne du parenchyme cortical en formant un cercle plus ou moins régulier; leur orientation est normale, c'est-à-dire que leur partie libérienne est externe par rapport aux trachées; ils se terminent dans la moitié inférieure du pédicelle et sans jamais entrer en connexion avec les faisceaux principaux du cylindre central; enfin, les parties libérienne et ligneuse de chaque faisceau ne disparaissent pas simultanément, et c'est généralement le liber qui persiste le dernier.

Chez *M. barbatum*, *bulborum*, *floribundum*, *pyropeum*, *emarginatum* (*violaceum*), *crassulinum*, *crassifolium*, *Cooperi*, *rubricaule*, *edule*, *Ecklonis*, *subincanum*, *Lehmanni*, *falciforme*, il existe aussi des faisceaux pédicellaires corticaux qui offrent une structure et une disposition analogues, mais ils s'éteignent dans la région supérieure de l'axe.

Tous ces faisceaux ont la même origine : ce sont des faisceaux secondaires descendants qui proviennent des sépales; ils traversent, en s'anastomosant les uns avec les autres, la région externe de l'ovaire qui est infère; puis ils atteignent la pédicelle où, comme il vient d'être dit, la longueur de leur parcours est différente suivant les espèces.

Au cours de nos observations, nous avons constaté, en outre, que le

---

(1) Ph. Van Tieghem, *Recherches sur la structure du pistil et sur l'anatomie comparée de la fleur* (*Mémoires présentés à l'Académie des Sciences*, t. 21, p. 172; Paris, 1895).

(2) J. Pitard, *loc. cit.*, p. 191.

nombre, la disposition et l'importance des faisceaux principaux situés dans le cylindre central des pédicelles sont toujours en rapport étroit avec l'organisation de la fleur.

Chez *M. cordifolium* et *geniculiflorum*, par exemple, où la fleur apétale est construite sur le type 4, il existe huit faisceaux libéro-ligneux principaux qui sont séparés et disposés suivant un quadrilatère : quatre sont destinés aux sépales et quatre aux étamines et aux carpelles.

Chez *M. blandum* et beaucoup d'autres espèces, dont la fleur répond au type 5, le pédicelle possède dix faisceaux principaux disposés en cercle irrégulier ou suivant une figure pentagonale. Dans tous les cas, ce sont les faisceaux sépalaires qui occupent les angles de la figure, en alternance avec les faisceaux staminaux et carpellaires dont la division n'a lieu qu'à la base des loges ovariennes.

Chez *M. linguiforme* et *edule*, où le nombre des loges atteint ou dépasse 9 ou 10, celui des faisceaux principaux du pédicelle est ordinairement deux fois plus élevé.

Cette concordance parfaite s'explique tout naturellement si l'on considère le système libéro-ligneux des pédicelles comme formé uniquement par les traces qui descendent des pièces florales. Elle permet de comprendre les analogies et les différences qui existent entre la structure de ces axes et celle des tiges primaires correspondantes.

CYTOLOGIE. — *Observation sur le vivant de la formation cytologique de l'anthocyanine.* Note [1] de M. **Marcel Mirande**, présentée par M. Guignard.

Quelques cas d'observation *in vivo* de la formation du pigment anthocyanique ont été cités dans ces temps derniers; je rappelle, à ce sujet, principalement les travaux de Guilliermond [2] et de F. Moreau [3]. Les observations de ce dernier auteur apportent une confirmation aux résultats obtenus par le premier sur l'origine mitochondriale de l'anthocyanine et sur les diverses modalités de la formation de ce pigment. Toutes les plantes étudiées jusqu'ici à ce point de vue sont des Phanérogames. J'ai eu l'occasion d'étudier, parmi les Ptéridophytes, une plante qui se prête d'une manière remarquable à l'observation sur le vivant de la genèse de l'anthocyanine, l'*Azolla filiculoides*. Cette Salviniacée semble nous présenter une

---

(1) Séance du 2 octobre 1916.

(2) *Revue générale de Botanique*, 1914; *Comptes rendus*, t. 161, 1915, p. 494 et 567.

(3) *Bull. de la Soc. de Biologie*, 1914; *Bull. de la Soc. Bot. de France*, 1915.

modalité nouvelle de formation de l'anthocyanine, en même temps qu'elle nous permet de confirmer à nouveau l'origine mitochondriale de ce pigment.

On sait que la tige de cette petite plante nageante porte deux rangées de feuilles alternes et imbriquées, sessiles et à deux lobes. Les lobes ventraux, qui sont au contact de l'eau, sont minces, pauvres en chlorophylle, presque hyalins. Les lobes dorsaux ont une marge presque hyaline et mince, mais leur partie centrale, creusée d'une cavité où vivent des Anabènes, est épaisse et à mésophylle à la fois palissadique et lacuneux, et très vert. L'épiderme est légèrement papilleux et présente, sur les lobes dorsaux, des stomates d'une structure particulière. Les feuilles prennent parfois un rougissement anthocyanique plus ou moins intense, qui progresse depuis la pointe des lobes, colore simplement la marge ou bien s'étend au lobe tout entier. Dans ce cas de rougissement extrême, la tige elle-même se colore fortement.

L'anthocyanine se forme dans les cellules épidermiques, les cellules compagnes des stomates, les cellules palissadiques. Sur un même lobe, dorsal ou ventral, bien choisi, placé dans une goutte d'eau et observé à l'immersion à huile, il est souvent possible de suivre, sur le vivant, les divers processus du rougissement, que l'on peut résumer ainsi :

Sur un lobe foliaire, avant toute trace de pigmentation ou au début de celle-ci, on peut voir, dans de nombreuses cellules, des granulations incolores et brillantes animées, le plus souvent, d'un mouvement brownien plus ou moins intense, occupant, très fréquemment, presque toute la cellule dont le noyau est placé dans le mince protoplasme pariétal. Ces granulations sont donc, apparemment, plongées dans une vacuole centrale. Dans certaines cellules ces granulations sont très petites, de la taille des mitochondries ordinaires, isolées ou groupées en petites chaînettes simples ou plus ou moins ramifiées, parfois réunies en amas plus ou moins volumineux. Dans d'autres cellules les granulations sont plus grosses; ce sont parfois des sphérules d'une certaine taille, généralement isolées. Des cellules contiennent aussi des granulations de tailles diverses. Dès que ces corpuscules atteignent une certaine dimension on peut souvent y distinguer un noyau central entouré d'une mince enveloppe. Le perchlorure de fer, l'acide osmique, le bleu de méthylène en coloration vitale produisent sur ces corpuscules les réactions colorées cytologiques ordinaires des composés phénoliques. Le bleu de méthylène met particulièrement en évidence le noyau central et l'enveloppe des corpuscules; çà et là on peut observer deux noyaux dans une même enveloppe.

Si l'on examine les cellules en voie de pigmentation ou déjà bien colorées, on se rend aisément compte que le pigment se forme dans les corpuscules incolores que je viens de décrire. On peut suivre tous les stades de leur rougissement, depuis le rose très clair jusqu'au rouge vif.

J'ai pu même, dans une observation d'une durée d'une heure environ, constater une augmentation sensible de l'intensité du rougissement dans des cellules pâles au début. Les corpuscules colorés sont animés, eux aussi, très fréquemment, de mouvements browniens; ils présentent les dimensions diverses et les groupements divers, énumérés ci-dessus, des corpuscules incolores, et aussi d'autres groupements, moins visibles dans les corpuscules incolores, et dans le détail desquels je ne puis entrer dans cette Note. A partir d'une certaine taille, on peut observer, dans ces corpuscules, un noyau central entouré d'une enveloppe.

A côté des cellules précédentes, d'autres cellules, placées principalement dans la région marginale des lobes foliaires, présentent d'autres phénomènes. Leur rougissement est donné, non par des granulations petites ou grosses, libres ou associées en amas ou en chaînettes, mais par un unique corpuscule, assez volumineux, rappelant le *cyanoplaste* décrit, pour la première fois, dans les fleurs, par Politis [1]. Ce corpuscule est, le plus souvent, arrondi, parfois de forme irrégulière. A son maximum de pigmentation, il acquiert une teinte plus foncée que les granulations anthocyaniques ordinaires et devient violet rouge ou bleuâtre. Ce corpuscule présente souvent un noyau et un manteau bien reconnaissables. Parfois, dans la cellule, ce gros corpuscule est accompagné de quelques fines granulations rouges, isolées, en amas, en chaînettes et en mouvement brownien; dans ce cas il a, le plus souvent, la coloration anthocyanique ordinaire. Je n'ai pu observer la naissance de ce corpuscule, mais de nombreuses cellules me l'ont montré dans son stade encore incolore et à réaction phénolique et à divers degrés de rougissement. Notons enfin que de nombreuses cellules, surtout marginales, offrent des corpuscules assez gros, uniques ou accompagnés de quelques granulations, de couleur rouge ordinaire, à contours lobés ou mamelonnés et paraissant formés par l'accolement ou la fusion plus ou moins intime de plusieurs granulations ou sphérules.

Dans beaucoup de cellules, les choses ne vont pas plus loin, même au cours de toute la vie de la feuille : le rougissement y est simplement donné par des granulations animées, d'ordinaire, d'un mouvement brownien plus ou moins vif.

Dans d'autres cellules la pigmentation parcourt des stades ultérieurs, surtout lorsque la plante acquiert un rougissement prononcé, étendu et parfois presque total. Dans ce cas l'on voit, dans la vacuole où s'agitent les granulations, le liquide général prendre d'abord une coloration rose sur le fond de laquelle tranchent nettement les granulations beaucoup plus rouges. Peu à peu, la teinte des granulations s'atténue, pendant que la coloration du liquide augmente d'intensité; finalement, les granulations se dissolvent complètement et la vacuole est remplie d'un liquide rouge vif. Dans les cellules à *cyanoplaste*, je n'ai jamais observé la dissolution de ce dernier.

J'ai examiné, d'autre part, des coupes faites dans des matériaux fixés et colorés par la méthode mitochondriale de Regaud. Cette méthode permet d'observer tous les processus qui précèdent, depuis les mitochondries granuleuses colorées en noir jusqu'aux granulations de dimensions diverses qui présentent, si la différenciation a été bien conduite, une partie centrale colorée en jaune plus ou moins foncé entourée d'une zone mitochondriale noire.

---

[1] Politis, *Atti dell' Istituto della R. Universita di Pavia*, 1911.

En résumé : dans l'*Azolla filiculoides*, l'anthocyanine est sécrétée par des mitochondries granuleuses qui, de bonne heure, émigrant dans la vacuole centrale cellulaire où elles forment des granulations animées de mouvements browniens, s'imprègnent d'abord d'un composé phénolique, lequel se transforme peu à peu en pigment anthocyanique. Dans le cas extrême du rougissement de la cellule, les corpuscules anthocyaniques se dissolvent dans la vacuole.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le dégagement d'oxygène provenant de la réduction des nitrates par les plantes vertes.* Note [1] de M. **Marin Molliard**, présentée par M. Gaston Bonnier.

Différents faits donnent à penser que les nitrates sont réduits dans les feuilles et plusieurs auteurs ont émis l'idée qu'un dégagement d'oxygène pourrait en résulter; mais aucune preuve expérimentale n'a été fournie à l'appui de cette dernière hypothèse; je me suis demandé si une démonstration ne pourrait pas résulter de la comparaison des échanges gazeux effectués par deux plantes vertes de la même espèce, auxquelles serait donné comme aliment azoté soit un nitrate, soit un sel ammoniacal. J'ai cherché à évaluer l'influence de la nature de l'aliment azoté sur la fonction complexe de la respiration en considérant la totalité des gaz échangés pendant plusieurs semaines, au cours du développement d'une plante entière, soumise aux alternatives de jour et de nuit.

Pour arriver à ce résultat, j'ai cultivé des Radis dans une atmosphère limitée, constituée au début par de l'air normal; le gaz carbonique résultant de la respiration est décomposé à la lumière par la fonction chlorophyllienne, et la première condition à réaliser pour que le développement s'effectue normalement consiste à fournir au début un volume d'air suffisant pour que la plante n'épuise pas pendant la nuit l'oxygène qui est contenu dans le flacon de culture. Si cette condition est remplie, il est aisé de se rendre compte de ce qui doit se produire suivant que le quotient respiratoire $R = \frac{CO^2}{O^2}$ sera égal, inférieur ou supérieur à l'unité, en admettant, pour simplifier l'exposé, avec Maquenne et Demoussy [2], que le quotient $\frac{O^2}{CO^2}$ des gaz échangés par la fonction chlorophyllienne soit égal à 1.

---

[1] Séance du 2 octobre 1916.

[2] Maquenne et Demoussy, *Nouvelles recherches sur les échanges gazeux des plantes vertes avec l'atmosphère*. Paris, 1913.

Si l'on a R > 1, nous devons assister à un enrichissement progressif de l'atmosphère interne en oxygène et nous verrons la pression augmenter de jour en jour à l'intérieur du flacon de culture.

Disons de suite que c'est cette éventualité qui s'est réalisée dans nos cultures de Radis, en présence d'un nitrate ou d'un sel ammoniacal, du moins lorsque la période de germination a pris fin. Mais alors on conçoit facilement comment la comparaison des variations de pression peut nous renseigner sur la manière dont intervient tel ou tel aliment pour modifier les échanges gazeux; si par exemple il se dégage de l'oxygène à partir des nitrates utilisés par la plante, on doit avoir de ce fait une augmentation de la pression plus considérable que lorsque la plante absorbe un sel ammoniacal.

En fait nous avons cultivé des Radis dans des flacons munis d'un long col, auquel était adopté un tube en U de petit calibre devant servir de manomètre à mercure; on introduisait dans ces flacons 60$^{cm^3}$ de ponce granulée et 40$^{cm^3}$ d'un liquide minéral ayant l'une des deux compositions suivantes :

Chlorure d'ammonium.....	0,60	Azotate de potassium......	1
Sulfate de magnésium	0,12	Sulfate de magnésium	0,12
Chlorure de potassium.....	0,12	Chlorure de potassium.....	0,12
Phosphate monocalcique...	0,12	Phosphate monocalcique...	0,12
Sulfate ferreux	traces	Sulfate ferreux	traces
Eau distillée (q. s.)	1000	Eau distillée (q. s.)	1000

A ces substances il était ajouté dans les deux cas 10 pour 100 de glucose destiné à servir d'aliment carboné, la plante n'ayant en effet à sa disposition d'autre acide carbonique que celui qui est produit par la respiration ; il va sans dire que les cultures devaient être par suite rigoureusement aseptiques. Une fois l'ensemencement effectué on fermait à la lampe l'extrémité du col du flacon et l'on garnissait le manomètre de mercure; le volume de l'atmosphère ainsi emprisonnée était d'environ 120$^{cm^3}$; pour tenir compte des variations dues aux changements de la température et de la pression atmosphérique on procédait chaque jour aux lectures manométriques des tubes ensemencés et d'un tube témoin qui ne différait des autres que par l'absence de plante.

Considérons d'abord l'une des cultures dans lesquelles l'azote a été fourni sous forme de chlorure d'ammonium; au bout de 35 jours de développement le poids de substance fraîche était de 0^{g},994, celui de la matière sèche 0^{g},153.

L'atmosphère interne subissait tout d'abord une dépression qui passait

par un maximum correspondant à 1^{cm} de mercure (9 jours); la courbe remontait ensuite, la dépression devenait nulle au bout de 20 jours et était remplacée par une augmentation régulière de pression, atteignant pour 35 jours de développement, à la fin de la journée, la valeur de $2^{cm},11$; en admettant que cette augmentation soit due à une augmentation d'oxygène, qui serait ainsi de $2^{cm^3},77$, le calcul indique qu'on doit avoir à ce moment 22,5 d'oxygène pour 100 d'atmosphère; or l'analyse directe donne le même résultat.

On peut évaluer, avec une approximation assez grande, la valeur du quotient respiratoire de la plante cultivée dans ces conditions; il suffit de faire respirer cette plante, aussitôt sortie du flacon où elle s'est développée, en présence d'un volume connu d'air, et d'évaluer le volume du gaz carbonique émis dans un temps donné. Si l'on admet que l'augmentation de poids sec soit proportionnelle au temps et que l'intensité respiratoire soit elle-même constamment proportionnelle au poids de matière sèche, on trouve 1,02 pour valeur du quotient respiratoire.

La plante que nous considérerons parmi celles dont la culture s'est effectuée sur le milieu contenant de l'azotate de potassium présentait, au bout de 35 jours de développement, un poids de matière sèche égal à $0^{g},264$. Il s'est d'abord produit une dépression dans le flacon; cette dépression est passée par un maximum de 2^{cm} de mercure au bout de 7 jours; la pression est redevenue celle du début au bout de 14 jours, puis elle a augmenté régulièrement et beaucoup plus rapidement que dans le cas précédent; à la fin de l'expérience, l'augmentation équivalait à une colonne de mercure de $8^{cm},6$, ce qui correspond, et l'analyse directe de l'atmosphère le confirme, à une teneur en oxygène égale à 28,8 pour 100, soit à une accumulation de $13^{cm^3},74$ d'oxygène; le calcul donne 1,07 comme valeur du quotient respiratoire.

Si l'on admet que les augmentations de pression sont, pour un même milieu alimentaire, proportionnelles aux poids secs des plantes considérées et qu'on rapporte ces augmentations à un même poids sec ($0^{g},264$) pour les deux plantes qui viennent d'être envisagées, le calcul montre qu'à un atome d'azote nitrique fixé correspond sensiblement un dégagement de deux atomes d'oxygène.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Remarques sur les pouvoirs rotatoires des alcool-d-glucosides et des alcool-d-galactosides α et β.* Note [1] de M. **Em. Bourquelot**, présentée par M. Moureu.

Le nombre des glucosides et des galactosides d'alcools connus s'est notablement accru dans ces derniers temps grâce à l'emploi des ferments comme agents de synthèse. Il est devenu ainsi plus facile de saisir les relations d'ordre général qui existent entre certaines propriétés de ces composés.

Dans le but de comparer leurs propriétés optiques, j'ai rassemblé ci-dessous, avec leurs pouvoirs rotatoires, quatre séries des composés en question, tous obtenus par synthèse biochimique : alcoolglucosides et alcoolgalactosides β, alcoolglucosides et alcoolgalactosides α.

	Glucosides β.	Galactosides β.	Glucosides α.	Galactosides α.
	°	°	°	°
Méthyl-..........	−32,50	− 0,419	+157,90	+192,70
Ethyl-..........	−35,80	− 6,69	+150,90	+185,50
Propyl-..........	−38,68	− 8,86	+140,80	+179,04
Isobutyl-..........	−39,18	−11,23	»	»
Allyl-..........	−42,18	−12,15	+131,70	»
Benzyl-..........	−53,69	−25,05	»	»
Glycyl-..........	−30,55	± 0	+135,48	+169,90
Salicyl-..........	−46,19	−11,80	»	»

L'examen de ces pouvoirs rotatoires conduit aux remarques suivantes :

1° Les dérivés β, qui résultent de l'action synthétisante de ferments contenus dans l'émulsine des amandes sur le glucose (*glucosidase* β) et sur le galactose (*galactosidase* β) au contact des alcools, sont tous lévogyres; mais le pouvoir rotatoire de tous les galactosides β sans exception est plus faible que celui des glucosides β correspondants. De plus, pour chaque série homologue de glucosides et de galactosides d'alcools saturés, le pouvoir rotatoire va en croissant avec le nombre de CH^2.

2° Les dérivés α, qui résultent de l'action synthétisante de ferments contenus dans la levure de bière basse séchée, sur le glucose (*glucosidase* α) et sur le galactose (*galactosidase* α), sont tous dextrogyres; mais le pouvoir rotatoire de tous les galactosides α est plus élevé que celui des glucosides α

[1] Séance du 2 octobre 1916.

correspondants. De plus, dans chaque série homologue de glucosides α et de galactosides α d'alcools saturés, le pouvoir rotatoire va en décroissant à mesure que le nombre de CH^2 augmente.

En réalité, ces remarques peuvent se résumer ainsi : 1° les galactosides β et α sont plus dextrogyres (¹) que les glucosides β et α correspondants, de même que les galactoses $\beta(\alpha_D = +53°)$ et $\alpha(\alpha_D = +140°)$ sont plus dextrogyres que les glucoses $\beta(\alpha_D = +20°)$ et $\alpha(\alpha_D = +109°)$; 2° toute addition de CH^2 détermine un déplacement de droite à gauche du pouvoir rotatoire, aussi bien chez les glucosides que chez les galactosides. Les relations qui existent entre les propriétés optiques des dérivés des sucres considérés dépendent donc surtout du pouvoir rotatoire de ces sucres.

Voyons si, en s'aidant de la formule lactonique, on pourra pénétrer plus avant dans la connaissance de ces relations.

Cette formule contient un atome $\overset{+}{C}$ de carbone asymétrique de plus que la formule aldéhydique; elle permet ainsi de comprendre l'existence des deux stéréoïsomères

```
 H    OH                 H    OH
  \ + /                   \ + /
   C                        C
   |  \                   /
 H.C.OH \               / H.C.OH
   |     O             O
HO.C.H  /               \ HO.C.H
   |   /                 \
 H.C /                    \ C.H
   |                                 H   OH      HO   H
 H.C.OH                   H.C.OH      \ + /        \ + /
   |                                    C  \         C  \
  CH²OH                   CH²OH         |   O        |   O
                                        C            C
```

Formule 1, glucose *d*. Formule 2, galactose *d*. Formules 3 et 4.

α et β connus de chaque sucre, lesquels diffèrent d'après la place des éléments autour du carbone asymétrique terminal (formules 3 et 4).

Si l'on passe du glucose β (supposons formule 1) au galactose β (2), on voit qu'il n'y a de modification que dans l'arrangement autour d'un carbone asymétrique de la chaîne. Or l'expérience montre que cette modification est corrélative d'un déplacement du plan de polarisation de gauche à droite, le pouvoir rotatoire du glucose β (+20°) s'élevant à +53° lorsque ce sucre devient galactose, soit un déplacement de 33°.

(¹) J'emploie ici le mot *dextrogyre* pour mieux faire saisir les relations optiques entre galactosides et glucosides dans leur sens général.

Examinons maintenant ce qu'il en est pour les formes α. La disposition des éléments autour du carbone terminal s'est modifiée de la même façon pour les deux sucres, tandis que la différence dans l'arrangement de la chaîne n'a pas changé. Par conséquent, on devra retrouver, du glucose α au galactose α, le même déplacement du plan de polarisation de gauche à droite; et de fait, ce déplacement est de 31° (140° — 109°).

On voit ainsi comment les pouvoirs rotatoires des deux formes du galactose sont tous deux plus élevés que ceux des deux formes correspondantes du glucose, la différence étant la même dans les deux cas, puisque le poids moléculaire est le même.

Passons aux dérivés des deux sucres et comparons le méthylgalactoside β au méthylglucoside β. L'introduction du radical méthyl (formule 5)

```
H       O.CH³
 \  +  /
   C
   |
   C
```

Formule 5.

affecte de la même façon le carbone asymétrique des deux dérivés. Il n'y a de différence que dans l'arrangement autour de l'un des carbones de la chaîne, et l'expérience montre que, dans le cas des deux sucres, cette différence est corrélative d'un déplacement de gauche à droite du plan de polarisation, le pouvoir rotatoire du méthylglucoside β étant — 32°,5 et celui du méthylgalactoside — 0°,419 : soit un déplacement de 32°,08.

Si d'autre part nous comparons les dérivés α, nous trouvons comme différence : 34°,8; le même raisonnement peut être fait dans la comparaison des autres glucosides et galactosides. Voici les différences relevées pour les dérivés dont les formes β et α sont actuellement connues :

	Différence entre dérivés β.	Différence entre dérivés α.
Méthyl-..............	32,08	34,8
Éthyl-..............	29,11	34,6
Propyl-..............	29,80	38,2
Glycyl-..............	30,55	34,4

Étant donné surtout que quelques-uns des pouvoirs rotatoires de ces dérivés pourront être quelque peu corrigés, les valeurs ci-dessus se rapprochent assez les unes des autres et de celles qu'on a trouvées pour les sucres, pour qu'on puisse les considérer comme égales entre elles et admettre les déductions qui viennent d'être exposées.

Cependant les chiffres de la deuxième colonne sont semblablement (sauf un) plus élevés que les autres, et cela pourrait être dû à une cause inconnue. Aussi, tout en enregistrant cet ensemble de relations optiques, me paraît-il prudent d'attendre que d'autres dérivés aient été préparés avant d'énoncer une conclusion ferme.

HYGIÈNE. — *Destruction des Moustiques par les poissons.* Note de M. **Jean Legendre**, présentée par M. Edmond Perrier.

La nécessité de lutter contre le paludisme dans nos colonies me suggéra l'idée d'utiliser, pour la destruction des larves d'Anophèles, propagateurs de la malaria, larves qui vivent dans les rizières, l'avidité de certains poissons pour les larves de Moustiques et autres insectes aquatiques.

La *rizipisciculture* coloniale, c'est ainsi que j'ai appelé l'élevage du poisson dans les rizières, procède donc d'une idée d'hygiène. Les espèces ichtyologiques qui s'adaptent le mieux aux conditions de la vie des rizières sont celles qui aiment les eaux calmes et chaudes, surtout les Cyprinidés.

Le gouverneur général Picquié, qui avait compris combien mon idée était féconde pour l'avenir hygiénique et économique de la grande île où le paludisme décime la population et dont la superficie rizicole dépasse $300\,000^{ha}$, me fournit les moyens de créer, dans la banlieue de Tananarive, une station aquicole composée d'un laboratoire et de bassins d'élevage dans lesquels j'introduisis, outre les espèces indigènes dont l'étude était intéressante, deux sortes de Cyprinidés : une variété sélectionnée de *Carpe miroir* importée de France et des Carpes Maillart provenant de la Réunion.

En attendant l'acclimatation et la multiplication de ces poissons d'origine étrangère, j'expérimentai dans les rizières avec le Cyprin doré (*Carassius auratus*), autrefois introduit dans l'île par Jean Laborde. Je fis la preuve que non seulement ce poisson dévore le plus grand nombre des larves de moustiques qui vivent dans ses eaux, mais encore qu'il croît dans la rizière avec une rapidité surprenante. Pour n'en citer qu'un seul exemple, 1300 cyprins, pesant ensemble environ 6^{kg}, déposés fin janvier dans quelques parcelles de rizière d'une superficie globale légèrement supérieure à 1^{ha}, fournirent, cinq mois plus tard, après la récolte du riz, 18000 (dix-huit mille) cyprins du poids total de 120^{kg}, les plus gros atteignaient 150^{g}.

Ceci démontre, en outre, que le Cyprin doré ou Carpe de Chine effectue sa ponte dans la rizière, qui constitue pour lui la frayère idéale ; les œufs

sont déposés sur les parties immergées de la céréale, tige ou feuilles. Les conditions biologiques exceptionnellement bonnes que l'alevin trouve dans la rizière, en particulier la petite faune aquatique qui s'y développe prodigieusement vite, grâce à la température de l'eau, sont cause de l'accroissement extrêmement rapide des cyprins qui s'y trouvent dans une véritable forcerie.

Les Malgaches sont extrêmement avides de ces poissons qu'ils pêchent avec entrain dans les rizières où le hasard des irrigations en a introduits.

La rizipisciculture a un bel avenir à Madagascar où l'on pourra produire TRENTE-CINQ MILLE TONNES (35000 tonnes) de poisson le jour où cet élevage, extrêmement simple, s'y sera généralisé.

Madagascar est la seule colonie française qui possède, grâce à mon initiative, une station aquicole.

BACTÉRIOLOGIE. — *Sur la présence du bacille du tétanos à la surface des projectiles inclus dans des plaies cicatrisées.* Note de M. **Auguste Lumière**, présentée par M. Laveran.

Nous avons vu plusieurs cas de tétanos tardif survenir chez des blessés porteurs de plaies cicatrisées renfermant des projectiles non extraits.

L'observation suivante en est un exemple :

B..., Eugène, soldat au 2e zouaves, blessé le 13 juin 1916. Injection de sérum, aussitôt après la blessure. Petite plaie par éclat d'obus à un seul orifice situé dans la région cervicale gauche, cicatrisée au bout de quelques jours.

La radiographie avait montré un corps étranger métallique se projetant sur le bord externe de l'apophyse transverse gauche de la cinquième cervicale.

Le 23 juin, un mouvement brusque de la tête avait provoqué une douleur assez vive, mais n'ayant duré que quelques instants, au niveau du point où se trouvait le projectile.

Huit jours après cet incident, les premiers symptômes de tétanos apparaissent : trismus, raideur de la nuque, dysphagie, exagération des réflexes, sueurs profuses, pas de crises spasmodiques, contracture très marquée des muscles du cou, la tête étant rejetée en arrière. Aucune réaction inflammatoire au voisinage du projectile.

Malgré l'injection de sérum à haute dose, la contracture permanente s'étend lentement et progressivement et le blessé meurt par asphyxie 21 jours après le début de la maladie.

L'éclat d'obus inclus dans la plaie cicatrisée avait dû apporter des spores de tétanos restées à l'état de vie latente jusqu'au moment où le jeu des

muscles, dans le mouvement douloureux effectué 8 jours avant l'éclosion des premiers symptômes tétaniques, avait libéré les germes en les plaçant dans des conditions nouvelles favorables à leur développement.

Ces considérations nous ont conduit à ensemencer les projectiles extraits chez des blessés atteints de tétanos et à rechercher la présence des bacilles pathogènes dans les cultures.

Parmi les derniers cas de tétanos que nous avons observés, nous avons eu quatre blessés porteurs d'éclats d'obus non extraits au moment de l'apparition des contractures. Ces corps étrangers ont été localisés à l'aide du repéreur de M. le professeur Marion qui a procédé lui-même à l'extraction.

Dans trois cas sur quatre, l'ensemencement des projectiles a donné des résultats positifs confirmés par l'inoculation au cobaye.

Voici d'ailleurs, très résumées, les quatre observations se rapportant à ces recherches.

1° B... S..., 1er tirailleurs algériens, blessé le 18 mai 1916. Injection de sérum le 26. Plaies multiples par éclats d'obus des membres inférieurs et de la fesse gauche. La radiographie montre un gros éclat se profilant à 40mm au-dessus du sourcil cotyloïdien. Premiers symptômes de tétanos le 16 juin, 29 jours après la blessure. Tétanos localisé au membre inférieur gauche sans trismus. Extraction du projectile le 2 août. L'ensemencement a donné une culture pure de vibrion septique. Guérison.

2° L... Ernest, 6e infanterie, blessé le 26 juin 1916. Injection de sérum le lendemain. Plaies multiples des membres inférieurs, du bras droit et de l'aisselle droite. Premiers symptômes tétaniques le 3 juillet, 7 jours après la blessure. Tétanos localisé au membre inférieur gauche, au niveau duquel on ne trouve qu'une très petite plaie ponctiforme avec un éclat minuscule incrusté dans le derme. L'ensemencement de l'éclat donne une culture pure de tétanos. Guérison.

3° C... Auguste, régiment colonial du Maroc, blessé le 11 juin 1916. Injection de sérum le lendemain. Plaies multiples de la fesse droite par éclats d'obus. Cicatrisées au bout de trois semaines. La radiographie montre deux projectiles situés l'un dans la région trochantérienne externe et l'autre dans le voisinage de l'échancrure ischio-sciatique. Début du tétanos le 10 juillet, 30 jours après la blessure. Tétanos sans trismus avec contracture localisée à la jambe et à la cuisse droites. Extraction des deux projectiles le 12 août. L'ensemencement de l'éclat trochantérien donne une culture mixte de staphylocoque et de perfringens; la culture obtenue avec l'éclat de la région ischio-sciatique renferme du bacille de Nicolaïer et du staphylocoque. Guérison.

4° H... M..., 2e tirailleurs algériens, blessé le 16 juin 1916. Injection de sérum le jour même. Plaie paraissant superficielle par éclat d'obus à un seul orifice situé sur le bord spinal de l'omoplate gauche. Le 4 septembre, 80 jours après la blessure, premiers symptômes de tétanos. Pas de trismus, contractures localisées aux muscles dorsaux, lombaires, abdominaux, puis aux membres inférieurs. Le 7 septembre, incision au

niveau de la blessure, siège d'une poussée inflammatoire avec fluctuation. Découverte d'un projectile qui, ensemencé, donne une culture de bacille du tétanos mélangée de staphylocoque et de cocci.

Nous avons même trouvé, dans un cas, le bacille tétanique à la surface d'un projectile chez un blessé n'ayant pas été atteint de tétanos pour lequel l'extraction de l'éclat avait été pratiquée 38 jours après la blessure et 15 jours après cicatrisation.

Ces considérations semblent conduire aux conclusions suivantes :

1° Les projectiles inclus dans les plaies cicatrisées peuvent entraîner avec eux des spores de bacilles tétaniques qui constituent un danger pour les blessés. Il y a donc lieu de chercher à les extraire lorsqu'ils sont accessibles.

2° Les injections de sérum antitétanique s'imposent au moment de toute extraction secondaire de ces projectiles même lorsque les plaies sont cicatrisées.

La séance est levée à 16 heures.

G. D.